

## © EPODOC / EPO

PN - JP52127953 A 19771027  
 TI - METHOD FOR ACCELERATING CURING OF LIQUID CHLOROPRENE POLYMERS  
 FI - C08L7/00+KCV ; C08L7/00+KDG ; C08F36/00+MPG ; C08K3/22+CAF ; C08K5/17+CAF ; C08K3/22 ; C08K3/26+CAF ; C08L7/00+LAY ; C08K3/18 ; C08K5/17 ; C08L21/00 ; C08F36/18  
 PA - DENKI KAGAKU KOGYO KK  
 IN - MARUHASHI KIYONOBU; DOI MICHIO  
 AP - JP19760044181 19760420  
 PR - JP19760044181 19760420  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 1977-87288Y [25]  
 TI - Curing acceleration of liquid chloroprene polymers - by curing in the presence of a xanthogen disulphide, zinc oxide and/or basic zinc carbonate and amines  
 AB - J52127953 Method comprises curing with (1) xanthogen disulfide cpd. of formula (where R is 1-12C hydrocarbyl) in the presence of (2) fine powder average grain dia <100 mu) zinc oxide and/or basic zinc carbonate as the curing accelerator, (3) amines (A) and (4) amines (B), in amt. of 3-20 pts. wt. in total of components (3) and (4) to 100 pts. wt. of Component (1).  
 - (A) are polyfunctional amines contg.  $\geq 1$  prim. amine residue and tert. amine residue and no sec. amine residue in molecule (e.g. dimethylamino-propylamine) B is polyethylene polyamines of formula (II)  $H_2N-(CH_2NH)_n-H$  (II).  
 - The amt. of component (2) used is 1-20 pts. wt. to 100 pts. wt. of component (1). This method accelerates curing of chloroprene polymers at ordinary temp. to high temp. If desired, conventional compound components such as fillers, metal oxides, softening agents, resins, oxidation inhibitors may be added.  
 IW - CURE ACCELERATE LIQUID CHLOROPRENE POLYMER CURE PRESENCE XANTHOGEN ZINC OXIDE BASIC ZINC CARBONATE  
 PN - JP52127953 A 19771027 DW197749 000pp  
 - JP59041456B B 19841006 DW198444 000pp  
 IC - C08K3/22 ; C08K5/17 ; C08L11/00  
 PA - (ELED ) ELECTRO CHEM IND KK

## © PAJ / JPO

PN - JP52127953 A 19771027  
 TI - METHOD FOR ACCELERATING CURING OF LIQUID CHLOROPRENE POLYMERS  
 AB - PURPOSE:To accelerate curing of chloroprene polymer at room temperature by incorporating specific two kinds of amines and a pulverized zinc oxide with a liquid chloroprene polymer.  
 I - C08L11/00 ; C08K3/22 ; C08K5/17  
 C - C08K3/22 C08K5/17  
 PA - DENKI KAGAKU KOGYO KK  
 IN - MARUHASHI KIYONOBU; others: 01  
 ABD - 19780227  
 ABV - 002031  
 GR - C004  
 AP - JP19760044181 19760420  
 PD - 1977-10-27

BEST AVAILABLE COPY

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭52-127953

⑪Int. CP. 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)10月27日  
C 08 L 11/00 25(1) B 221 6746-48  
C 08 K 3/22 CAF 25(1) A 271.21 7438-48 発明の数 1  
C 08 K 5/17 // CAF 審査請求 未請求  
(C 08 K 3/22  
C 08 K 5/17 ) (全 4 頁)

⑭液状クロロブレン系重合体の硬化促進方法

⑮発明者 土肥通男  
新潟県西頸城郡青海町大字青海  
2209番地 電気化学工業株式会  
社青海工場内  
⑯出願人 電気化学工業株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目4  
番1号

⑰特 願 昭51-44181  
⑱出 願 昭51(1976)4月20日  
⑲発明者 丸橋清信  
新潟県西頸城郡青海町大字青海  
2209番地 電気化学工業株式会  
社青海工場内

要 旨

1. 発明の名称

液状クロロブレン系重合体の硬化促進方法

2. 特許請求の範囲

クロロブレンを単独またはこれと共重合可能な  
平液体と共に式  $(\text{ROC}-\text{B}-)_n$  (式中 R は炭素数 1  
~ 12 の炭化水素基である) で表わされるサント  
ゲンジスルフィド化合物の存在下に重合して得ら  
れた液状クロロブレン系重合体を、硬化促進剤と  
して平均粒径が約 100 ミリミクロン以下の微粉状  
酸化亜鉛及び/または微粉状の塩基性炭酸亜鉛を  
用いてアミンやニアするにあり、該重合体 100  
重量部に対し下記に示す A 群から選ばれたアミン  
と B 群から選ばれたアミンとを併用し、その量を  
3 ~ 20 重量部配合することを特徴とする液状ク  
ロロブレン系重合体の硬化促進方法。

A 群：分子内に 1 級アミン残基と 3 級アミン残  
基とを少なくとも各 1 グ含む、2 級アミン

残基を含まない多官能性アミン

B 群：式  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  (式中  $n = 2, 3, 4, 5$ ) で表わされるポリエチレンボ  
リアミン

3. 発明の詳細な説明

本発明は活性炭素基としてアミン残基を有する液状クロロブレン系重合体の低温迅速  
硬化方法に関する。該重合体を室温にて硬化せし  
める場合の代表的硬化剤としてアミンが知られて  
いるが、従来技術では該重合体を室温にて硬化さ  
せてゴム状弾性体を形成させるのに少くとも 1 日  
程度を要し、数時間のオーダーでゴム状体を得る  
ことは困難であつた。

本発明者等はこの点に鑑み、該重合体の硬化促  
進法につき詳細な検討を行い常態における迅速硬  
化方法を見出し本発明を完成するに至つたもので  
ある。

本発明は液状重合体をアミン硬化するに当た  
り、アミン以外の硬化促進剤として平均粒径が約  
100 ミリミクロン以下の微粉状酸化亜鉛(以下活

性亜鉛等という)及び/または微粉状の塩基性炭酸亜鉛を併用し、硬化剤のアミンとしては以下に述べるA、B群に属するアミンからなる混合アミンを用いることにより達成される。此処に該重合体のアミンキュア促進剤として活性亜鉛華または塩基性炭酸亜鉛を併用する方法については、特願昭50-47228号及び昭50-47229号に記載した如くである。

本発明に用いられる液状クロロブレン系重合体は、クロロブレンを単量体またはこれと共重合可能な単量体と共に式(R<sub>1</sub>OC-S-) (式中Rは炭素

数1~12の炭化水素基である)で表わされるサントゲンジスルフィド化合物の存在下に重合して得られた液状クロロブレン系重合体であり、その分子量は通常500~20,000程度であり、活性末端基としてアルキルゲンテート基を有している。こゝにクロロブレンと共重合可能な単量体としては、ステレン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの如きビニル化合物、1,3-ブ

チエン、イソブレン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンの如き共役ジエンなどがある。

本発明で用いられる活性亜鉛華は通常ゴムの加硫促進剤として汎用される亜鉛華のうち、平均粒径が約100ミクロン以下のものならばいずれも使用でき、その使用量は該重合体100重量部に対し1~20重量部の範囲が好適である。また微粉状の塩基性炭酸亜鉛の使用量も活性亜鉛華と同様の範囲が好ましい。

本発明は活性亜鉛華及び/または塩基性炭酸亜鉛の存在下に上記A、B群のアミンを混合して用いることにより、該重合体の常温硬化速度に対して顕著な相乗効果が得られることを特徴とするものであり、従来のアミン単独硬化系では達成できないものである。

本発明の技術を用いることにより常温から高温までの広い範囲での硬化促進が可能である。従つて炭酸塩化型の二液性組成物として塗布剤、ライ

特開昭52-127953(2)

ニング材、ポフティング材、シーリング材、防水剤、成型品またはスポンジ材料などの用途に利用可能である。

また実用上必要があれば、通常のコンパウンド用成分である二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、カーボンブラックの如き充填剤、亜鉛華、マグネシヤの如き金属酸化物、石油系油剤、フタル酸エステル、タールの如き軟化剤、フェノールレジン、タマコインデンレジンの如き樹脂類、アミンキュア可能なエポキシ樹脂類、ストレートアスファルト、ブローンアスファルトの如き塗布物質、ヒンダードフェノールの如き酸化防止剤およびコンパウンドの粘度調節剤としての増粘剤などを配合することが可能である。

本発明で用いられるアミンは次の二つの群に限定される。

即ち A群：分子内に1級アミン残基と2級アミン残基とを少なくとも各1ヶ含む2級アミン残基を含まない多官能性アミンであり

B群： $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$  (式中n=2, 3, 4, 5)で表わされるポリエチレンポリアミンである。

こゝで、A群に属するアミンの代表的なものとしてはジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、N-アミノプロピルピペコリンなどが挙げられる。

本発明に於けるアミンの全使用量は該重合体100重量部に対し通常3~20重量部に限定される。この範囲を逸脱する場合は該重合体の硬化が不充分となるが、アミンが硬化物表面にブルーーム

エンゲル、ポフティング材、シーリング材、防水剤、成型品またはスポンジ材料などの用途に利用可能である。

また実用上必要があれば、通常のコンパウンド用成分である二酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、カーボンブラックの如き充填剤、亜鉛華、マグネシヤの如き金属酸化物、石油系油剤、フタル酸エステル、タールの如き軟化剤、フェノールレジン、タマコインデンレジンの如き樹脂類、アミンキュア可能なエポキシ樹脂類、ストレートアスファルト、ブローンアスファルトの如き塗布物質、ヒンダードフェノールの如き酸化防止剤およびコンパウンドの粘度調節剤としての増粘剤などを配合することが可能である。

本発明を更に具体的に説明するため以下に実施例を示す。こゝで用いられる量は全て重量比によつて示した。なお実施例に於いては下記重合体が供試された。

重合体A：クロロブレン90部、2,3-ジクロロブタジエン-1,3 10部をジイソプロピル

特開昭52-127953 (3)

ザントゲンジスルフィドの存在下にトルエン溶液中 50℃で重合して得られたインプロビルザンテート末端基を有する 25℃で測定したブルックフィールド粘度が 9.8 万センチポイズの液状クロロブレン系重合体

重合体 B、クロロブレン 90 部、2,3-ジクロロブタジエン-1,3 10 部をジインプロビルザントゲンジスルフィドの存在下にトルエン溶液中 50℃で重合して得られたインプロビルザンテート末端基を有する 25℃で測定したブルックフィールド粘度が 5.05 万センチポイズの液状クロロブレン系重合体

重合体 C、クロロブレン 90 部、2,5-ジクロロブタジエン-1,3 10 部をリードゲルマニルカプタンの存在下にトルエン溶液中 50℃で重合して得られたザンテート活性末端基を有しない 25℃で測定したブルックフィールド粘度が 5.2 万センチポイズの液状クロロブレン系重合体

重合体 C は本発明の効果を明らかにする目的で重

合体 B の比較試料として用いられた。

#### 実施例 1

下記配合処方で作成コンパウンドの 20℃に於ける硬化速度を針入時の経時変化により比較した結果を第 1 表に示した。ここに試験番号 8~11 は比較例である。

この結果より本発明で言う混合アミンを用いた場合にのみ相対的硬化促進効果が顕著であることがわかる。

試験番号		第 1 表										
配合 (部)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
重合体 A		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
活性亜鉛量 <sup>1)</sup>		10	10	10	10	10	10		10		10	10
硬基低炭酸亜鉛								10		10		
ジノチルアミノプロピルアミン		6					6	5	7	7		
ジエチルアミノプロピルアミン			6									
ジエチルアミノヘキシルアミン				5								
ノチルイミノビスプロピルアミン					5							
N-アミノプロピルピペリリン						6					8	
ジエチレントリアミン							1					
トリエチレンテトラミン						2						
テトラエチレンペンタミン		1	1	2	2			2				7
針入度 <sup>2)</sup>												
硬化時間 (Hr) 0.25		64.9	71.3	76.1	73.2	72.0	50.4	55.1	182	196	191	206
1		35.0	36.4	33.3	50.7	31.1	26.2	33.4	74.1	80.1	74.6	65.9
3		19.9	20.7	21.0	35.5	20.9	17.6	20.9	34.8	43.0	51.3	47.4
5		17.0	17.5	18.2	24.3	15.0	13.4	16.8	31.6	30.8	42.0	29.3
24		10.5	10.8	10.7	12.9	9.7	9.6	11.7	15.4	15.1	23.1	15.4
48		9.0	9.2	9.0	10.0	8.3	8.1	9.3	14.7	12.0	19.2	14.4
72		8.6	8.6	8.0	8.7	7.0	7.0	8.8	13.0	11.7	15.1	14.0

(注) 1) 平均粒径 100 μm

2) JIS K 2530 に規定する針入度計を用い荷重 12.5 g、針入時間 5 秒間にて測定 (以下同様)

## 実施例 2

下記配合処方を得たコンパウンドについて、実施例 1 と全く同様にして、耐入気の経時変化を比較した結果を第 2 表に示した。この試験は 16 ～ 20 は比較例である。

この結果より本発明で言う混合アミン系を用いた場合のみ相乗的硬化促進効果が認められる。

特開昭 52-127953 (4)

第 2 表	試験番号	12	13	14	15	16	17	18	19	20
配合例	配合例 A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
活性亜鉛華		10	10	10	10	10	10	10	10	10
ジノチルアミノプロピルアミン		6	6	5	5		5			
トリエチレンテトラミン		1	2	2	3	2		2		
N-アミノエチルピペラジン						6	3		8	
m-キナリンジアミン								6		8
耐入気	硬化時間 (hr)	50.4	51.6	47.8	47.1	196	184	256	191	253
	1	28.2	28.4	22.9	32.3	67.9	88.7	100	75.0	118
	3	17.9	22.3	20.0	21.5	49.0	52.0	68.2	51.3	62.1
	5	13.4	14.0	13.9	16.8	42.0	42.4	51.0	42.0	52.8
	10	11.0	10.9	9.9	13.4	28.3	27.6	30.2	18.2	48.2
	24	9.9	9.8	8.8	12.0	23.1	23.0	19.9	14.1	19.0

## 実施例 3

下記配合処方を得たコンパウンドを金型内にキャストイングし厚さ約 2 mm のシート状とし、室温で 7 日間静置した時の硬化状況を第 3 表に示した。試験例 22 は比較例を示す。この結果より明らかに本発明系としてアンテート系を有しない種々のクロブレン系ゴムの場合には、本発明で言う硬化剤の著効は認められない。

## 配合

配合例	100 部
活性亜鉛華	10
SRFカーボンブラック	30
ジノチルアミノプロピルアミン	7.5
トリエチレンテトラミン	4

## 第 3 表

試験例	配合例	硬化時間 (hr)
7		24
21	B	a
22	C	b

(注) 硬化状況評価は次の如し

- a : シート状硬化物形成  
b : 殆んど硬化なし

特許出願人 電気化学工業株式会社

BEST AVAILABLE COPY